

**КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ХЛОРИДА МЕДИ С ПРОТОНИРОВАННЫМ
АЦЕТАМИДОМ**

А.Ш. Слямов, Р.Ш. Еркасов, С.Р. Масакбаева

Научный руководитель: профессор, д.х.н. Р. Ш. Еркасов
Павлодарский государственный университет им. С. Торайгырова,
Казахстан, г. Павлодар, ул. Ломова, 64, 140008
E-mail: armani071995@mail.ru

**SYNTHESIS AND QUANTUM CHEMICAL PROPERTIES OF COMPLEX COMPOUNDS OF
COPPER HALIDES WITH PROTONATED ACETAMIDE**

A.S. Slyamov, R.S. Erkasov, S.R. Masakbaeva

Scientific Supervisor: Prof., Dr. R.S. Erkasov
S. Toraighyrov Pavlodar State University, Kazakhstan, Pavlodar, Lomov str., 64, 140008
E-mail: armani071995@mail.ru

Abstract. *In this article are considered the developed methods of the synthesis of coordination compounds copper chloride with protonated acetamide, containing in its composition three physiologically active components. For the synthesized compounds carried out calculations of the electronic and power characteristics of the compounds copper chloride - acetamide - hydrochloric acid in different stoichiometric compositions. For analysis is used semiempirical method of quantum-chemical calculation PM3, included in the software packages HyperChem 8.0.10.*

Введение. Одним из основных направлений неорганической химии является синтез новых соединений, обладающих широким спектром полезных качеств. Особую роль в реализации этого направления имеет класс разнолигандных координационных соединений, которые могут сочетать полезные свойства некоторых компонентов с вновь приобретенными. Соединения солей металлов с амидами привлекают интерес исследователей как потенциальные биологически активные соединения и как модели связывания ионов тяжелых металлов с биологическими системами. Состав и структура этих комплексов зависят не только от природы атома металла, но и от характера аниона и кислотности среды [1, 2].

Анализ ранее изученных изотерм растворимости [3] позволил разработать лабораторные методики синтеза координационных соединений хлорида меди с протонированным ацетамидом, содержащего в своем составе одновременно три физиологически активных компонента. Предлагаемые методики синтеза заключаются в насыщении растворов хлороводородной кислоты различных концентраций смесью ацетамида и хлорида меди. Для синтезированных координационных соединений проведен их химический анализ. Содержание ацетамида определяли по количеству азота, найденного методом Кьельдаля, ионы меди находили комплексонометрическим титрованием трилоном Б, кислоту определяли ацидиметрическим титрованием. Для синтезированных соединений определены пикнометрическая плотность, температура плавления.

Определённый интерес представляет установление строения этих соединений, однако для решения этой проблемы пока практически не удастся получить монокристаллы, пригодные для рентгеноструктурных исследований. В этой связи нами были проведены квантово-химические расчеты энергетических и электронных характеристик модельных соединений хлорида меди с ацетамидом и протонированным ацетамидом различных стехиометрических составов. В работе использовался полуэмпирический метод квантово-химического расчета PM3, входящий в программные пакеты HyperChem 8.0.10.

Экспериментальная часть. $\text{CuCl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{HCl}$. В 10 мл концентрированной 35 %-ной хлороводородной кислоты ($d = 1174 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$) при непрерывном перемешивании растворяли при 30–35 °С смесь, содержащую 12,5 г (0,085 моль) хлорида меди и 6,0 г (0,102 моль) ацетамида. Через сутки из раствора выделяется 17,9 г (0,074 моль) светло-голубых кристаллов соединения, что составляет 87,0 % выход от теоретического. Соединение негигроскопичное. Химическим анализом найдено, %: CuCl_2 – 58,24; CH_3CONH_2 – 25,08; HCl – 15,24. Для соединения $\text{CuCl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{HCl}$ вычислено, %: CuCl_2 – 58,48; CH_3CONH_2 – 25,65; HCl – 15,87. Плотность и температура плавления синтезированного соединения равны соответственно $1985 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ и 185 °С.

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{HCl}$. В 10 мл концентрированной 30 %-ной хлороводородной кислоты ($d = 1140 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$) растворяли при постоянном перемешивании растворяли при 30–35 °С смесь, содержащую 10,3 г (0,175 моль) ацетамида и 12,4 г (0,084 моль) хлорида меди. Через сутки из раствора выделяется 21,9 г (0,073 моль) светло-голубых кристаллов соединения, что составляет 86,3 % выход от теоретического. Соединение негигроскопичное. Химическим анализом найдено, %: CuCl_2 – 46,26; CH_3CONH_2 – 40,45; HCl – 12,25. Для соединения $\text{CuCl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{HCl}$ вычислено, %: CuCl_2 – 46,54; CH_3CONH_2 – 40,83; HCl – 12,63. Плотность и температура плавления синтезированного соединения равны соответственно $1870 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ и 170 °С.

$\text{CuCl}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{HCl}$. В 10 мл концентрированной 20 %-ной хлороводородной кислоты ($d = 1098 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$) растворяли небольшими порциями при 30–35 °С смесь, содержащую 12,3 г (0,208 моль) ацетамида и 7,6 г (0,052 моль) хлорида меди. При стоянии через сутки из раствора выделяется 18,8 г (0,045 моль) пластинчатых светло-голубых кристаллов соединения, что составляет 86,0 % выход от теоретического. Соединение негигроскопичное. Химическим анализом найдено, %: CuCl_2 – 32,47; CH_3CONH_2 – 57,58; HCl – 8,34. Для соединения $\text{CuCl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{HCl}$ вычислено, %: CuCl_2 – 33,05; CH_3CONH_2 – 57,98; HCl – 8,97. Плотность и температура плавления синтезированного соединения равны соответственно $1780 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ и 159 °С.

Результаты. Результаты квантово-химических расчетов показывают, что молекулы ацетамида в его соединениях с хлоридом меди, а также протонирование в координационных соединениях происходит по атому карбонильного кислорода, а координация ацетамида в комплексах через атом аминного азота с ионом меди приводит к заметному изменению электронных характеристик, как атомов молекулы ацетамида, так и в молекулах комплекса в целом.

Анализируя полученные результаты, следует в первую очередь остановиться на такой электронной характеристике как эффективный заряд на атомах (q). Сопоставление значений величины отрицательного эффективного заряда на гетероатомах молекулы ацетамида, являющиеся потенциальными реакционными центрами молекулы, позволяет сделать вывод о наибольшей электронодонорной атома карбонильного кислорода для всех исследуемых соединений. Это показывает на то, что атом кислорода молекулы ацетамида может быть предпочтительным центром протонирования в случае взаимодействия соединений хлорида меди с ацетамидом с хлороводородной кислотой.

Другой из важных характеристик электронного строения молекулы является потенциал ионизации - ПИ. Расчеты ПИ проведены по теореме Купманса, согласно которой энергия ионизации электрона из данной МО равна с обратным знаком энергии этой МО, вычисленной по методу ССП. Сопоставление величин ПИ, показывает, что молекула ацетамида обладает наибольшим потенциалом ионизации – 9,75 эВ, а наименьшей величиной ПИ характеризуется молекула хлорида диацетамидмеди – 7,97 эВ. Таким образом, сравнение между собой значений ПИ для данных исследованных модельных молекул, не позволили вывести какую-либо определенную закономерность от количества образующихся связей между ионом меди и молекулами ацетамида. Для этого необходимо учитывать не только электронное, но и пространственное строение образующихся соединений.

Другой важной характеристикой является дипольный момент. Анализ рассчитанных величин дипольных моментов показывает, что значения этой электронной характеристики являются более высокими по сравнению с исходным ацетамидом в соединениях состава 1:2 и 1:4, при этом наибольшая величина принадлежит молекуле хлорида тетраацетамидмеди – 8,52 D. Из этого следует, что процесс комплексообразования способствует увеличению электростатической составляющей в энергии взаимодействия.

Для модельных соединений хлорида меди с ацетамидом рассчитаны также теплоты образования и величины полной энергии. Полученные значения энтальпий образования имеют отрицательные знаки, что указывает на достаточно высокую их стабильность.

Вывод. Таким образом, даже присоединение одной молекулы кислоты приводит к заметному изменению электронных параметров на всех атомах координационных соединений. Процесс протонирования существенно меняет и другие важные электронные характеристики исследуемых моделей: ПИ и дипольные моменты. В протонированных формах соединений хлорида меди с ацетамидом величины ПИ и дипольные моменты значительно увеличиваются по сравнению с непротонированными соединениями.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Еркасов Р.Ш. Координационные соединения солей металлов с протонированным карбамидом. – Кокшетау : КГУ, 2016. – 394 с.
2. Еркасов Р.Ш., Оразбаева Р.С., Несмеянова Р.М., Масакбаева С.Р. Растворимость в системе перхлорат марганца – карбамид – хлорная кислота – вода при 25 °С // Журнал неорганической химии. РАН. – 2016. – Т. 61. – № 3. – С. 370–376.
3. Ниязбаева А.И. Магний, кальций, мырыш және мыс тұздарының қышқылдық ортада ацетамидпен әрекеттесуі. – Алматы : КазГУ, 1999. – 102 с.